

УДК 628.312.5

DOI 10.23947/2541-9129-2017-3-23-32

**АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИОННОГО
ОБМЕНА С УЧЕТОМ СТЕПЕНИ
ЗАГРЯЗНЕННОСТИ СТОЧНЫХ ВОД***О. В. Дымникова¹, Д. А. Кривоблоцкая¹,
Б. Дорждерем²*¹Донской государственный технический университет,
г. Ростов-на-Дону, Российская ФедерацияМюнхенский технический университет, Мюнхен,
Бавария, Германияdymoval@mail.rud.krivoblotskaya20@mail.rubolor.dorjderem@gmail.ru

Исследовано влияние различных параметров на эффективность процесса ионного обмена с целью повышения качества умягчения и обессоливания воды. Представлена зависимость процесса от длительности и разных показателей растворов при варьировании концентрации и природы растворенного вещества. На основании полученных результатов сделаны выводы о применимости ионного обмена для очищения воды.

Ключевые слова: ионный обмен, ионообменные смолы, обессоливание, сточная воды, электропроводность, эффективность.

Введение. Вода — ценнейший природный ресурс. Она играет исключительную роль, обеспечивая биологические потребности организмов, участвуя во всех механизмах и жизненных циклах нашей планеты. Водные ресурсы активно используются в различных сферах антропогенной деятельности для бытовых, промышленных и сельскохозяйственных нужд. Потребности в воде огромны и ежегодно увеличиваются. На земном шаре общие запасы воды достигают 1,5 млн км³. Около 2% этого объема составляет пресная вода, а количество доступной для использования воды не превышает 0,003%.

UDC 628.312.5

DOI 10.23947/2541-9129-2017-3-23-32

**ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF ION
EXCHANGE, DEPENDING ON THE
DEGREE OF WASTEWATER
CONTAMINATION***O. V. Dymnikova¹, D. A. Krivoblotskaya¹,
B. Dorjderem²*¹Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian
Federation²Technical University of Munich, Bavaria, Germanydymoval@mail.rud.krivoblotskaya20@mail.rubolor.dorjderem@gmail.ru

The article considers the influence of various parameters on the efficiency of ion exchange process to improve the quality of softening and desalination of water. It presents the dependence of the process on the duration and different characteristics of solutions by varying the concentration and nature of solute. On the basis of the results obtained the authors drawn a conclusion about the applicability of ion exchange for water purification.

Keywords: Ion exchange, ion exchange resins, desalination, sewage, electrical conductivity, efficiency.

Introduction. Water is a valuable natural resource. It plays a crucial role in ensuring the biological needs of organisms, participating in all mechanisms and life cycles on our planet. Water resources are widely used in various fields of human activities for domestic, industrial and agricultural needs. The demand for water is huge and it is growing. On the globe, the total water supply is up to 1.5 million km³. About 2% of this amount is fresh water, and the amount available for use does not exceed 0.003%.

Нехватка пресной воды все больше ощущается в 43 странах мира, составляющих около 60% всей поверхности суши. Проблемы с дефицитом пресной питьевой воды испытывают также в Крыму и южных регионах России.

В условиях растущего загрязнения воды и быстрого роста водопотребления «водный голод» приобретает все большую остроту. Существует мнение о том, что в итоге человечество окажется перед необходимостью добычи пресной воды из вод мирового океана. Основными компонентами в морской воде являются Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Br^- , F^- , H_3BO_3 . Наиболее радикальным способом ликвидации дефицита пресной воды является опреснение соленых и солоноватых вод. Достигается это различными способами. Одним из таких способов является ионный обмен, который основан на удалении из воды неорганических веществ, ионов тяжелых металлов и других веществ. Сущность данного метода заключается в способности специальных материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав обрабатываемой воды. Эта технология позволяет добиться качества воды, соответствующего нормам различных промышленных энергетических объектов.

Постановка задачи. Целью данной работы являлось изучение эффективности умягчения и обессоливания воды на ионообменных смолах в зависимости от концентрации растворов, времени процесса и природы растворенных веществ.

Методика эксперимента.

Для исследования эффективности обессоливания воды на ионообменных смолах была проведена экспериментальная работа, состоящая из двух частей:

- 1 — определение степени обессоливания воды на ионообменных смолах в зависимости от начальной концентрации растворенных веществ, соотносимой с электропроводностью раствора до и после ионного обмена;
- 2 — определение эффективности ионного обмена в зависимости от времени процесса и

43 countries, which occupy about 60% of the land surface, experience the lack of fresh water more and more. The Crimea and southern regions of Russia also have shortages of fresh drinking water.

In the face of growing water pollution and the rapid growth of water consumption "water hunger" has become increasingly prominent. There is a belief that eventually humanity will face the necessity to extract fresh water from the oceans. The major components of seawater are Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Br^- , F^- , H_3BO_3 . The most radical way to eliminate the shortage of fresh water is desalination of salt and brackish waters. This is achieved in various ways. One such method is ion exchange, which is based on the removal of inorganic substances, ions of heavy metals and other substances from water. The essence of this method lies in the ability of special materials (ion exchangers) to change the ion composition of the treated water in a desired way. This technology allows achieving the quality of water corresponding to norms of various industrial energy facilities.

Statement of the problem. The aim of this work is to study the efficiency of softening and desalination of water on ion-exchange resins depending on the solution concentration, process time and nature of the dissolved substances.

Experimental procedure.

To investigate the efficiency of water desalting on ion exchange resins the authors have carried out the experimental work, consisting of two parts:

- 1 — determination of the degree of desalination of water on ion-exchange resins depending on the initial concentration of the dissolved substances, which correlated with the conductivity of the solution before and after ion exchange;
- 2 — determination of the effectiveness of ion

природы растворенных веществ.

Предварительно приготовили растворы NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaCl , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgSO_4 с концентрациями 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% и измерили начальную электропроводность каждого из них до процесса обессоливания. Результаты электропроводности растворов до эксперимента приведены в таблице 1.

exchange depending on time and nature of the dissolved substances.

The authors have pre-prepared solutions of NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaCl , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgSO_4 with the concentrations 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% and measured the initial conductivity of each of them before the desalination process. The results of the electrical conductivity of the solutions before the experiment are given in table 1.

Таблица 1
Table 1

Начальная электропроводность всех исследуемых растворов
The initial conductivity of all the studied solutions

Концентрация, % <i>Concentration, %</i>	Начальная электропроводность, мСм <i>Initial conductivity, mS</i>						
	NH_4Cl	Na_2SO_4	NaCl	K_2SO_4	Na_2CO_3	CaCO_3	MgSO_4
0,5	9,96	5,20	7,01	6,47	8,15	1,88	2,79
1,0	7,01	8,06	—	—	—	2,25	4,66
1,5	6,47	10,75	—	—	—	1,5	6,53
2,0	8,15	—	—	—	—	4,21	7,77

Для получения наилучшего результата авторами были проведены экспериментальные исследования, позволившие определить оптимальные значения и соотношения массы ионитов и растворов, что составило — 30г ионита и 10г исследуемого раствора. Эксперимент проводили с каждым веществом по 10, 15, 20 и 25 минут, измеряя при этом электропроводность после каждого опыта. Полученные значения изменения электропроводности, в зависимости от времени ионного обмена, приведены в таблице 2.

To get the best result, the authors have carried out experimental researches, which made it possible to determine the optimal values and ratios of resins and solutions, which amounted to 30 g of the resin and 10g of the investigated solution. The experiment was carried out with each substance for 10, 15, 20 and 25 minutes, and the conductivity after each experiment was measured. The obtained values of changes of electrical conductivity, depending on the time of ion exchange are shown in table 2.

Таблица 2

Table 2

Изменение значений электропроводности в зависимости от времени ионного обмена

The change of conductivity values depending on the time of ion exchange

Концентрация растворов, % <i>Concentration of solutions, %</i>	Электропроводность, мСм / <i>Electrical conductivity, mS</i>						
	NH ₄ Cl	Na ₂ SO ₄	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	MgSO ₄
Время t=10 минут / Time t=10 minutes							
0,5	4,06	2,52	2,28	4,15	2,45	0,53	2,21
1,0	—	—			4,53	1,07	6,57
1,5	—	—			5,02	3,23	4,67
2,0	—	—			—	3,89	6,61
Время t=15 минут / Time t=15 minutes							
0,5	2,81	2,02	1,69	3,16	1,93	0,37	1,67
1,0	—	—	—	—	3,96	0,76	2,08
1,5	—	—	—	—	4,41	2,54	3,23
2,0	—	—	—	—	—	3,23	5,76
Время t=20 минут / Time t=20 minutes							
0,5	1,52	1,67	0,84	1,82	1,51	0,22	1,05
1,0	—	—	—	—	2,52	0,54	1,34
1,5	—	—	—	—	3,95	1,87	2,56
2,0	—	—	—	—		2,56	3,25
Время t=25 минут / Time t=25 minutes							
0,5	0,23	0,53	0,62	0,36	0,77	0,18	0,12
1,0	—	—	—	—	1,07	0,35	0,68
1,5	—	—	—	—	3,25	1,06	1,25

2,0	—	—	—	—	—	1,68	1,66
-----	---	---	---	---	---	------	------

Для получения максимально эффективного результата от ионного обмена, в соответствии с таблицей 2, рассмотрены диапазоны времени (при $C=0,5\%$) при которых значения электропроводности минимальны $E(\text{CaCO}_3)=0,18\text{ мСм}$, $E(\text{MgSO}_4)=0,12\text{ мСм}$.

На основании полученных данных построили зависимость электропроводности от концентрации растворов и времени фильтрования (рис. 1 и 2).

To obtain the most effective result from ion exchange, in accordance with table 2, the authors have considered the ranges of time (at $C=0,5\%$) at which the electrical conductivity values are minimal $E(\text{CaCO}_3)=0,18\text{ мS}$, $E(\text{MgSO}_4)=0,12\text{ мS}$.

Based on these data, they have constructed the dependence of the electrical conductivity on the solution concentration and time of filtration (Fig. 1 and 2).

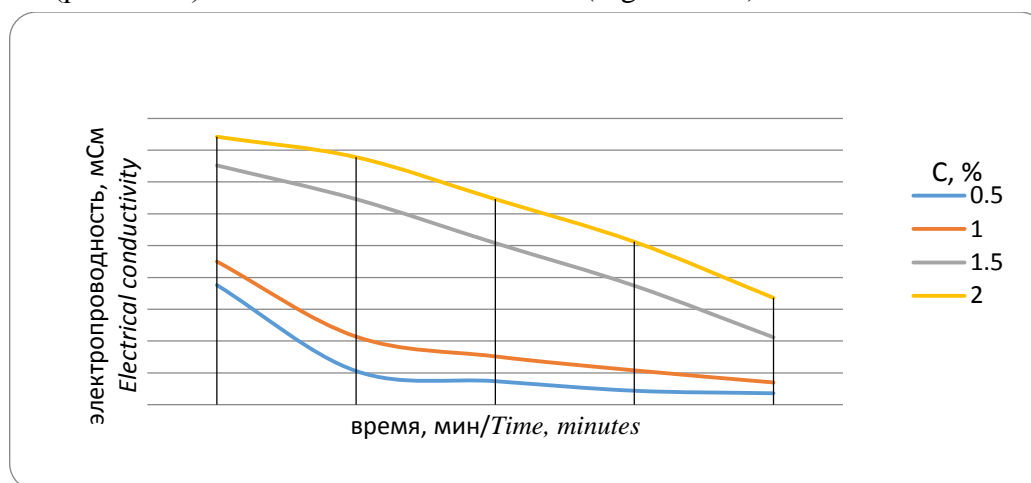


Рис. 1. Зависимость электропроводности раствора CaCO_3 от концентрации и времени фильтрования в ионообменных смолах: C — концентрация раствора, %

Fig. 1. The dependence of the electrical conductivity of the solution CaCO_3 on the concentration and time of filtration in ion exchange resins: C — concentration of the solution, %

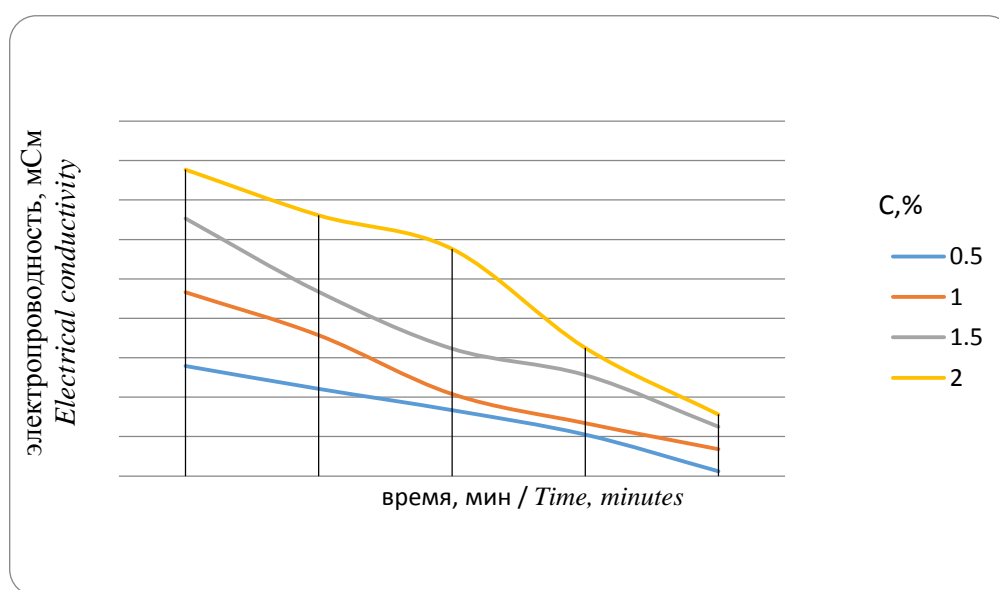


Рис. 2. Зависимость электропроводности MgSO_4 от концентрации и времени фильтрования в ионообменных смолах: C — концентрация раствора, %

Fig. 2. The dependence of MgSO_4 conductivity on the concentration and time of filtration in ion

exchange resins: C — concentration of the solution, %

На обоих графиках видно, что при концентрации вещества в растворе 0,5% электропроводность минимальна. Однако, большее снижение концентрации отмечено для высококонцентрированных растворов, а, следовательно, ионный обмен протекает более эффективно.

Для определения влияния природы растворенного вещества на эффективность ионного обмена с различной валентностью и размерами молекул построили график зависимости изменения показаний электропроводности от природы вещества (рис. 3). Для всех нижеуказанных веществ концентрация составляла 0,5%, а время фильтрации 25 минут. Определены значения электропроводности растворов до и после эксперимента (таблица 3).

Both graphs show that at the concentration of the substance in 0,5% solution the electrical conductivity is minimal. However, a larger decrease in concentration was observed for highly concentrated solutions, and, consequently, ion exchange takes place more efficiently.

To determine the effect of solute nature on the efficiency of ion exchange of different valence and size of the molecules the authors have built a graph of dependence of readings change of electrical conductivity on the nature of the substance (Fig. 3). For all of the following substances, the concentration was 0,5%, and the filtration time was 25 minutes. The values of electrical conductivity of the solutions before and after the experiment were determined (Table 3).

Таблица 3
Table 3

Изменение значений электропроводности в зависимости от природы растворенного вещества
The change of conductivity values depending on the solute nature

Вещество <i>Substance</i>	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaCl	K_2SO_4	MgSO_4	CaCO_3	NH_4Cl
Начальное значение электропроводности, мСм <i>The initial value of the electrical conductivity, mS</i>	5,2	7,01	6,47	8,15	2,79	1,88	9,96
Электропроводность после введения катионита и анионита, мСм <i>The conductivity after the introduction of cation exchange resin and anion exchange resin, mS</i>	0,77	0,53	1,46	0,36	0,12	0,18	0,23

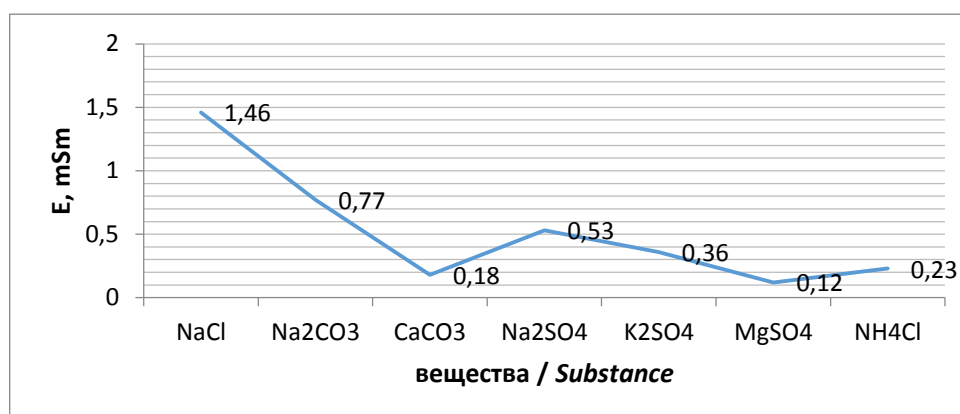


Рис. 3. Зависимость электропроводности обессоленного раствора от природы вещества

Fig. 3. The dependence of the conductivity of a desalted solution on the nature of the substance

Однако, необходимо учитывать, что начальные электропроводности растворов до процесса ионного обмена, как и после обессоливания были различны. С целью возможности сопоставления приведенных результатов ввели коэффициент эффективности A , который равен отношению начального значения электропроводности к конечному:

$$A = 1 - \frac{E}{E_0}, \quad (1)$$

где E — электропроводность после катионита и ионита, E_0 — начальное значение электропроводности, мСм.

Тогда получим следующий вид графика зависимости коэффициента эффективности от природы вещества (рис. 4).

However, it is necessary to consider that the initial conductivity of the solutions before ion exchange and after desalination was different. To compare the results the authors have introduced the efficiency factor A , which is equal to the ratio of the initial value of the electrical conductivity to the final value:

$$A = 1 - \frac{E}{E_0}, \quad (1)$$

where E is the electrical conductivity after cation exchange resin and anion exchange resin, E_0 — the initial value of conductivity, mS.

We obtain the following graph of the dependence of the efficiency factor on the nature of the substance (Fig. 4).

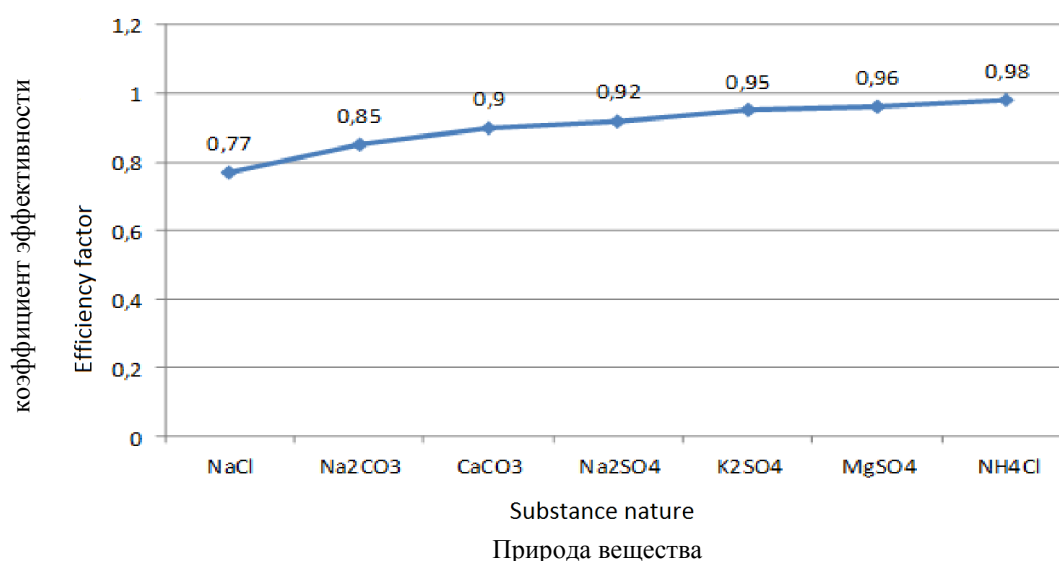


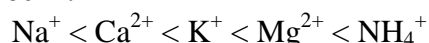
Рис. 4. Зависимость коэффициента эффективности от природы вещества.

Fig. 4. The dependence of the efficiency factor on the nature of the substance.

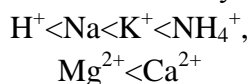
На оси Y отмечены значения коэффициента эффективности, определенные по формуле (1), на оси X — водные растворы, содержащие вещества с различной валентностью и размерами молекул.

Выводы.

1. При обмене на сильнокислотном сульфокатионите однозарядных и двухзарядных ионов установлен следующий ряд селективности:



Для катионов, имеющих одинаковый заряд, ряды селективности имеют следующий вид:

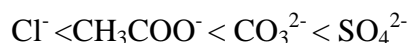


Это доказывает следующие утверждения:

- двухзарядные ионы более селективны, чем однозарядные ионы;
- с увеличением размеров ионов, то есть с уменьшением энергии гидратации, избирательность сульфокатионита к катионам возрастает.

Исключениями в данной цепочке являются K^+ и Mg^{2+} , которые связаны с кислотным остатком SO_4^{2-} сильной кислоты. А сильные электролиты диссоциируют быстрее, чем слабые и, кроме того, полностью.

2. При обмене на высокоосновном анионите, содержащем четвертичные аммониевые группы, для анионов установлен следующий ряд селективности:



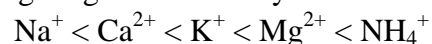
Это доказывает следующие утверждения:

- анионы крупных размеров в большей степени нарушают структуру воды, чем анионы меньшего размера. Выгоднее их переход в фазу смолы, где структура воды менее упорядочена. Поэтому при одинаковом заряде анионы меньшего размера вытесняются из ионита анионами большего размера.
- с увеличением заряда и размера аниона (массы и радиуса молекул) увеличивается селективность анионита.

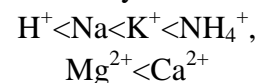
The values of the efficiency factor defined by the formula (1) are marked on the Y-axis, on the X-axis — aqueous solutions containing substances with different valence and size of the molecules.

Conclusions.

1. During the exchange on a strongly acidic sulphocationite one-valent and divalent ions the following range of selectivity was established:



For cation exchange resins with the same charge, ranges of selectivity are as follows:

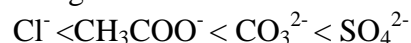


This proves the following statement:

- divalent ions are more selective than one-valent ions;
- with the increase in size of the ions, i.e. with the decrease of hydration energy, the selectivity of sulphocationite to cations increases.

Exceptions in the chain are K^+ and Mg^{2+} that are bonded with the acid residue SO_4^{2-} strong acid. Strong electrolytes dissociate faster than the weak ones and, in addition, they do it completely.

2. With the highly basic anion exchanger containing quaternary ammonium groups, the following range of selectivity is established for anion exchange resins:



This proves the following statement:

- anion exchange resins of large size disrupt the structure of water more than anion exchange resins of smaller size. The passage to the phase of resin is more efficient, where the structure of water is less ordered. Therefore, for the same charge, the smaller anions are displaced from the ion exchanger with anions of larger size.
- with the increasing charge and size of the anion (the mass and radius of the molecules) increases the selectivity of the anion exchanger.

Закключение. Обработка воды с помощью ионного обмена принципиально отличается от обработки воды другими методами тем, что удаляемые из нее примеси не образуют осадка, требующего постоянного удаления. Кроме того, такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов. Следовательно, эксплуатация установок, работающих по методу ионного обмена, значительно проще, габариты аппаратов меньше, а эффект обработки выше, чем у других установок.

Таким образом, большинство компонентов, содержащихся в морской воде, можно удалить с помощью ионного обмена достаточно эффективно, не прибегая к большим затратам. То есть океанские и морские воды могут стать ценным источником водных ресурсов для промышленного использования, так как их огромные запасы практически неисчерпаемы.

Библиографический список.

1. Новикова, М. А. Методы физико-химической очистки сточных вод / М. А. Новикова, А. С. Печуляк, О. Н. Романова // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. — 2014. — № 7. — С.83–86.
2. Ларионов, Н. М. Промышленная экология: учебник для бакалавров / Н. М. Ларионов, А. С. Рябышенков. — Москва : Юрайт, 2012. — 495с.
3. Новиков, А. В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учебное пособие. ч. 1. / А. В. Новиков, Ю. Н. Женихов. — Тверь: Изд-во ТГТУ, 2006. — 112с.
4. Дягилева, А. Б. Промышленная экология : учебное пособие. / А. Б. Дягилева, А. В. Лоренцсон; под ред. Ю. М. Чернобережского. — Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТУРП, 2012. — ч. 2. — 109с.
5. Куртукова, Л. В. Создание экоэффективной технологии умягчения природных вод с использованием новых типов материалов / Л. В. Куртукова, В. А. Сомин, Л. Ф. Комарова // Ползуновский вестник. — 2012. —

Conclusion. Water treatment using ion exchange is fundamentally different from other water treatment techniques in the fact that the removed from it impurities do not form sludge that requires constant removal. In addition, this treatment does not require continuous reagent dosing. Consequently, the operation of installations operating by the method of ion exchange is much easier, the size of the apparatus is smaller, and the effect of treatment is higher than in other plants.

Thus, most of the components of seawater can be removed using ion exchange effectively, without high costs. That is ocean water and seawater can be valuable sources of water for industrial use, as their huge reserves are practically inexhaustible.

References.

1. Novikova, M.A., Pechulyak, A.S., Romanova, N.O. Metody fiziko-khimicheskoy ochistki stochnykh vod. [Methods of physical-chemical wastewater treatment.] Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v sovremennom mire, 2014, no. 7, pp. 83–86 (in Russian).
2. Larionov, N.M., Ryabyshenkov, A.S. Promyshlennaya ekologiya: uchebnik dlya bakalavrov. [Industrial ecology: textbook for bachelors.] Moscow, Yurayt, 2012, 495 p. (in Russian).
3. Novikov, A.V., Zhenikhov, Y.N. Uluchenie kachestva prirodnykh i ochistka stochnykh vod: uchebnoe posobie. ch.1. [Improving the quality of natural and wastewater treatment: training manual. part 1.] Tver, Izdatel'stvo TGTU, 2006, 112 p. (in Russian).
4. Dyagileva, A.B., Lorentsson, A.V., ed. by Chernoberezhskiy Y.M. Promyshlennaya ekologiya: uchebnoe posobie. [Industrial ecology: training manual.] Saint Petersburg, Izdatel'stvo SPbGTURP, 2012, part 2, 109 p. (in Russian).
5. Kurtukova, L.V., Somin, V.A., Komarova, L.F. Sozdanie ekoeffektivnoy tekhnologii umyagcheniya prirodnykh vod s ispol'zovaniem novykh tipov materialov. [Creation of eco-efficient technology of softening of natural waters with the use of new types of materials.]

№ 3–1. — С.217–219.

6. Кучерик, Г. В. Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ–17–8 / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2013. — Т.2/11, № 62. — С.35–38.

Polzunovskiy vestnik, 2012, no. 3-1, pp. 217–219 (in Russian).

6. Kucherik, G.V., Omelchuk, Y.A., Gomelya, N.D. Issledovanie protsessov umyagcheniya pri demineralizatsii shakhtnykh vod na anionite АВ–17–8. [Study of the processes of softening during demineralization of mine waters by anion exchanger АВ–17–8.] Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy, 2013, vol. 2/11, no. 62, pp. 35–38 (in Russian).

Поступила в редакцию 05.05.2017

Сдана в редакцию 05.05.2017

Запланирована в номер 05.06.2017

Received 05.05.2017

Submitted 05.05.2017

Scheduled in the issue 05.06.2017

Дымникова Ольга Валентиновна,
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Безопасность
жизнедеятельности и защита окружающей
среды» Донского государственного
технического университета
(РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1)
DymOVal@mail.ru

Dymnikova Olga Valentinovna,
Candidate of technical Sciences, Associate
Professor of Department of life Safety and
environmental protection of the Don State
Technical University (Gagarin sq., 1, Rostov-on-
Don, Russian Federation)
DymOVal@mail.ru

Кривоблоцкая Дарья Александровна,
магистрант Донского государственного
технического университета
(РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1)
d.krivoblotskaya20@mail.ru

Krivoblotskaya Darya Alexandrovna,
Master student, Don State Technical
University (Gagarin sq., 1, Rostov-on-Don,
Russian Federation).
d.krivoblotskaya20@mail.ru

Дорждерем Болор,
Магистрант Мюнхенского технического
университета, (Мюнхен, Бавария, Германия)
bolor.dorjderem@gmail.ru

Dorjderem Bolor,
Master student, Technical University of
Munich (Bavaria, Germany)
bolor.dorjderem@gmail.ru